

CA 99/850

REC'D 17 DEC 1999

WIPO PCT

29.11.99

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



### Bescheinigung

Die DBB Fuel Cell Engines Gesellschaft mit beschränkter Haftung in Kirchheim  
unter Teck/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Kühlmittel für einen Kühlkreislauf"

am 22. September 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüngli-  
chen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol  
C 09 K 5/00 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 29. September 1999  
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident  
Im Auftrag

Aktenzeichen: 198 43 401.4

Hieb...

DBB Fuel Cell Engines GmbH  
Stuttgart

FTP/H ka  
16.09.1998

5

### Kühlmittel für einen Kühlkreislauf

Die Erfindung betrifft Kühlmittel für einen Kühlkreislauf gemäß  
10 dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Zur Kühlung von Einrichtungen, welche auch Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes von Wasser eingesetzt werden, insbesondere Kraftfahrzeuge, wurde bereits vorgeschlagen,  
15 Wasser mit Frostschutzmittel, insbesondere glykolhaltige wässrige Lösungen, zu verwenden. Der Vorteil dieser Mittel liegt darin, daß der Glykolzusatz eine Erniedrigung des Gefrierpunktes des Gemisches verursacht, so daß das Kühlmittel bei niedrigen Temperaturen noch flüssig bleibt.

~~20 Korrosionsinhibitoren im Frostschutzmittel schützen dabei den Kühlkreislauf vor einem chemischen Angriff durch das Kühlmittel, da sowohl hochreines Wasser als auch inhibitorfreies Kühlmittel chemisch aggressiv sind.~~

25 Beim Einsatz von Brennstoffzellen in Fahrzeugen ist ein Kühlmittel notwendig, welches eine geringe Leitfähigkeit aufweist. Der Vorteil ist, daß ein Kühlkreislauf zur Kühlung verschiedener, teilweise unter elektrischer Spannung stehender Komponenten verwendbar ist. Aus diesem Grund wird hochreines  
30 Wasser als Kühlmittel verwendet. Geeignete Kühlmittel wie reine Alkohole sind wegen ihrer Brennbarkeit aus Sicherheitsgründen nicht geeignet. Für einen Serieneinsatz dieser Fahrzeuge ist jedoch zum einen die Frostsicherheit des Kühlmittels, zum anderen die chemische Passivierung des Kühlmittels zu  
35 gewährleisten.

Die Zugabe eines üblichen Frostschutzmittels auf Glykolbasis, welches die Frostsicherheit und Korrosionsschutz ausreichend gewährleisten könnte, führt jedoch zu einer unerwünschten  
5 Erhöhung der Leitfähigkeit des Kühlmittels.

Im Stand der Technik ist z.B. aus dem gattungsbildenden Patent DE-C1-43 27 261 ein Kühlmittelkreislauf für ein Brennstoffzellenfahrzeug bekannt, welcher in zwei  
10 Teilkreisläufe aufgeteilt ist. Der mit der Brennstoffzelle in Verbindung stehende Teilkreislauf wird mit hochreinem, destilliertem Wasser betrieben, um die Leitfähigkeitsprobleme des Kühlmediums zu umgehen, während der zweite Teilkreislauf Wasser mit einem handelsüblichen Frostschutzmittel enthält.

15

Es ist die Aufgabe der Erfindung, Kühlmittel für einen Kühlkreislauf anzugeben, die einen frostsicheren Betrieb des Kühlkreislaufs ermöglichen.

---

20 Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des unabhängigen Anspruchs gelöst. Weiter Vorteile und Ausgestaltungen der Erfindung gehen aus den weiteren Ansprüchen und der Beschreibung hervor.

25 Das erfindungsgemäße Kühlmedium weist ein Gemisch aus hochreinem Wasser und einer Frostschutzzugabe in Form von Kohlenwasserstoff auf, wobei im Kühlkreislauf zusätzlich als weitere Komponente der Kühlmittel ein Ionentauscher angeordnet ist. Bevorzugt ist das Gemisch korrosionsinhibitorfrei,  
30 besonders bevorzugt besteht das Gemisch aus Wasser und Kohlenwasserstoff.

Vorzugsweise weist der Ionentauscher einen sauren Kationentauscher und einen basischen Anionentauscher auf.

35

Ein bevorzugter Kohlenwasserstoff ist Alkohol und/oder Glykol.  
Ein besonders bevorzugter Kohlenwasserstoff ist Ethylenglykol  
und/oder Propylenglykol.

5 Der besondere Vorteil ist, daß trotz des Fehlens von  
Korrosionsinhibitoren im Kühlmedium eine Korrosion zuverlässig  
vermieden werden kann und gleichzeitig die Leitfähigkeit des  
Kühlmittels ausreichend gering ist. Günstig ist, daß über  
längere Betriebszeiten die Leitfähigkeit des Kühlmediums weiter  
10 herabgesetzt werden kann.

Ein weiterer Vorteil ist, daß das Kühlmedium nicht brennbar  
ist, insbesondere bei einem Mischungsverhältnis von 50 vol%  
Wasser zu 50 vol% Kohlenwasserstoff, insbesondere Alkohol  
15 und/oder Glykol. Die besonders günstigen Wärmeübergangsdaten  
von Glykol erlauben eine optimale Verkleinerung von notwendigen  
Kühlflächen und/oder Wärmeaustauschzonen, so daß die Verwendung  
in einem Kühlkreislauf von Brennstoffzellen, insbesondere in  
Brennstoffzellenfahrzeugen, besonders günstig ist.

20

Gleichzeitig ist das Kühlmittel umweltverträglich, insbesondere  
bei Verwendung von Propylenglykol.

25 Die Erfindung ist nachstehend anhand einer Zeichnung näher  
beschrieben, wobei die Figuren zeigen:

Fig. 1 eine Prinzipdarstellung eines ersten Kühlkreislaufs in  
einem Brennstoffzellenfahrzeugs gemäß der Erfindung und

Fig. 2 eine Prinzipdarstellung eines zweiten Kühlkreislaufs  
gemäß der Erfindung.

30 Die Erfindung ist anhand eines Kühlkreislaufes bei  
Brennstoffzellen beschrieben, die Anwendung ist jedoch nicht  
auf diesen Einsatzbereich eingeschränkt.

Eine Brennstoffzelle, insbesondere eine sogen. PEM-Brennstoffzelle, erfordert im Betrieb Kühlung, da die elektrochemische Reaktion an der Membran exotherm ist und daher neben elektrischer auch thermische Leistung abgegeben wird. Die abzuführende Wärmemenge ist vom Stromfluß abhängig.

Die erfindungsgemäßen Kühlmittel bestehend aus erfindungsgemäßigem Kühlmedium und Ionentauscher 10 weist eine hinreichend geringe elektrische Leitfähigkeit auf und ist daher für die Kühlung einer Brennstoffzelle sehr geeignet. Vorzugsweise beträgt die elektrische Leitfähigkeit höchstens 10  $\mu\text{S/cm}$ , bevorzugt höchstens 5  $\mu\text{S/cm}$ .

Vorteilhaft ist weiterhin, daß Sicherheitsanforderungen für Insassen in einem Brennstoffzellenfahrzeug erfüllt sind. Das Kühlmedium ist nicht brennbar, im Gegensatz zu Kühlmedien aus Alkoholen oder Kühlmedien mit einem überwiegenden Anteil an Alkoholen mit niedrigem Flammpunkt, da nur ein solcher Volumenanteil von Kohlenwasserstoff in der wässrigen Lösung enthalten ist, daß der Flammpunkt oberhalb von 100°C liegt, bevorzugt ist das Gemisch unbrennbar.

Weiterhin sind Wärmeübergangseigenschaften des Kühlmediums sehr günstig. Je besser der Wärmeübergang von abzuführender Wärme in das Kühlmedium ist, desto kleiner können Wärmeaustauschzonen ausgebildet sein, so daß zur Kühlung verwendete Bauteile klein sein können. Geringer Platzbedarf erweist sich besonders bei beschränkten Platzverhältnissen in einem Fahrzeug als vorteilhaft. Das wässrige Kühlmedium weist eine geringe Viskosität auf, so daß eine aufzuwendende Pumpleistung gering sein kann.

Obwohl das Kühlmedium im wesentlichen inhibitorfrei, bevorzugt ganz inhibitorfrei, ist, ist es gegenüber den im Kühlkreislauf

verwendeten Materialien nicht korrosiv, insbesondere gegen übliche Materialien für Wasserkühler. Ein üblicher Werkstoff ist Aluminium.

5 Im Gegensatz zu den erfindungsgemäßen wässrigen Kühlmedien sind weitere, an sich günstige Wärmeträgersysteme wie Silikonöle für einen Einsatz in Fahrzeugen nicht zweckmäßig, da diese eine Reihe von unvorteilhaften Eigenschaften aufweisen, wie z.B. eine unerwünschte Kontamination von metallischen Oberflächen  
10 mit Silikon.

Bevorzugte Zusätze in einem Kühlmedium gemäß der Erfindung sind glykolische Wärmeträger wie Ethylenglykol und Propylenglykol. Diese weisen sehr günstige Wärmeübergangsdaten auf, wobei  
15 Ethylenglykol eine noch bessere Wärmeübergangsleistung als Propylenglykol besitzt und weniger viskos ist. Propylenglykol weist als besonders günstige Eigenschaft auf, daß es besonders umweltverträglich ist.

---

20 Eine bevorzugte Ausbildung der Kühlmittel besteht in einem wässrigen Lösung aus Ethylenglykol, welches frei von Korrosionsinhibitoren ist und welches in einem Kühlkreislauf mit einer Ionentauschereinheit oder einem Ionentauscher eingebracht ist. Vorzugsweise ist der Ionentauscher ein  
25 Mischbett-Harz mit einem stark sauren Kationentauscher und einem stark basischen Anionentauscher. Der Vorteil ist, daß metallische und/oder nichtmetallische Anionen und Kationen im Kühlmedium durch  $H^+$ -Ionen und  $OH^-$ -Ionen aus dem Ionentauscher ersetzt werden, welche zu neutralem Wasser reagieren. Die  
30 elektrische Leitfähigkeit wird hierdurch nicht erhöht, insbesondere kann die elektrische Leitfähigkeit weiter erniedrigt werden.

---

Ein günstiges Mischungsverhältnis wird eingestellt, indem  
35 ausreichend Wasser dem Gemisch beigegeben wird, um eine

Entzündung des Gemischs nicht bei der Betriebstemperatur, sondern auch bei erhöhten Temperaturen zu vermeiden. Ein besonders vorteilhaftes Mischungsverhältnis ist ein Verhältnis mit gleichen Volumenanteilen Wasser und Glykol. In dieser  
5 Zusammensetzung ist das Kühlmedium nicht brennbar und weist einen guten Wärmeübergang von abzuführender thermischer Leistung in das Kühlmedium auf.

Eine bevorzugte Einsatztemperatur des Kühlmediums liegt bei  
10 etwa 60°C, besonders bevorzugt bei etwa 80°C.

Ein erfindungsgemäß ausgestatteter Kühlkreislauf mit einem Mischbett-Harz aus stark saurem Kationentauscher und stark basischem Anionentauscher mit einem Kühlmedium mit 50 vol%  
15 Ethylenglykol und 50 vol% Wasser weist nach einem Dauerbetrieb von mehr als 1000 Stunden bei einer Betriebstemperatur von 80°C einen funktionsfähigen Ionentauscher auf. Alle im Kühlkreislauf vorhandenen Bauteile wie Brennstoffzellen, Fahrzeugkühler,  
Heizungswärmetauscher, Wasserpumpe, Wasserpumpengehäuse,  
20 Kühlmediumleitungen zeigten keine Schädigung durch Korrosion, obwohl dem Kühlmedium keine Korrosionsinhibitoren beigelegt sind. Das Kühlmedium weist nach etwa 1000 Betriebsstunden keine höhere elektrische Leitfähigkeit auf als 10  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , insbesondere höchstens 5  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Vorteilhaft ist es, möglichst wenige  
25 unterschiedliche Materialien, insbesondere Metalle, im Kühlkreislauf einzusetzen. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Aluminium.

In Fig. 1 ist eine erste bevorzugte Anordnung eines ersten  
30 Kühlkreislaufs mit erfindungsgemäßen Kühlmitteln in einem Brennstoffzellenfahrzeug als Prinzipdarstellung skizziert. In einem ersten Teilkühlkreislauf I, welcher mit einem Gemisch aus Wasser und Glykol als Kühlmedium gefüllt ist, wird das Kühlmedium mit einer Pumpe 6 umgewälzt. Das Kühlmedium fließt  
35 in der Kühlmediumleitung durch eine erste Seite eines Zwischen-

Wärmetauschers 5, wird danach in mehrere parallele Leitungen aufgeteilt und fließt so durch weitere Kühlstellen 7, eine Wasseraufbereitung mit einem Ionentauscher 8 und eine Brennstoffzelle 9. Der Ionentauscher 8 ist parallel zur Brennstoffzelle 9 angeordnet. Der Ionentauscher 8 kann jedoch auch an anderen Stellen des Teilkühlkreislaufs I angeordnet sein, bevorzugt eingangs- oder ausgangsseite benachbart zur Pumpe 6. Es können auch mehrere Ionentauscher im Teilkühlkreislauf I vorgesehen sein. Kühlmedium durchströmt bei jedem Umlauf den Ionentauscher 8, so daß dieses ständig durch den Ionentauscher 8 gereinigt wird.

In einem zweiten Teilkühlkreislauf II, welcher vom ersten Teilkühlkreislauf I durch den Zwischen-Wärmetauscher 5 getrennt ist und ein zweites Volumen des Zwischen-Wärmetauschers 5 durchströmt, wird ein weiteres Kühlmedium mittels einer Pumpe 3 umgewälzt. Von der Pumpe 3 aus gelangt das Kühlmedium in zwei parallele Leitungen, von denen eine das zweite Volumen des Zwischen-Wärmetauschers 5 und die andere weitere Kühlstellen 4 mit Kühlmedium versorgt. Das Kühlmedium wird ausgangsseite der weiteren Kühlstellen 4 und des Zwischen-Wärmetauschers 5 wieder zusammengeführt und an ein Thermostatventil 2 geführt. Dort teilt sich die Kühlmediumleitung in eine Leitung zur Pumpe 3 und eine andere Leitung zu einem Fahrzeugkühler 1. Das weitere Kühlmedium im zweiten Teilkühlkreislauf II kann zweckmäßigerweise das gleiche sein wie das Kühlmedium im ersten Teilkreislauf I. Bevorzugt ist das weitere Kühlmedium im zweiten Teilkühlkreislauf II ein Gemisch aus Wasser und handelsüblichem Frostschutzmitteln.

Die Anordnung entspricht im wesentlichen einem übliche, bekannten Kühlkreislauf, in den zusätzlich die erfindungsgemäßen Kühlmittel eingebracht sind. Es ist auch möglich, die erfindungsgemäßen Kühlmittel in entsprechender



Weise in einem Kühlkreislauf anzuordnen, wie er in der DE-C1-43 27 261 offenbart ist.

In Fig. 2 ist eine weitere bevorzugte Anordnung der  
5 erfindungsgemäßen Kühlmittel in einem Kühlkreislauf eines  
Brennstoffzellenfahrzeugs dargestellt. Besonders vorteilhaft  
gegenüber der Ausführung gemäß Fig. 1, welche im wesentlichen  
einem üblichen Kühlkreislauf in einem Brennstoffzellenfahrzeug  
entspricht, ist die einfachere Ausführung des Kühlkreislaufs,  
10 der nur noch aus einem einzigen Kreislauf und nicht mehr aus  
zwei getrennten Teilkreisläufen besteht. Eine Pumpe 3 wälzt das  
Kühlmedium aus Wasser und Kohlenwasserstoff um, und leitet das  
Kühlmedium durch eine Reihe von parallelen Leitungen mit  
weiteren Kühlstellen 7, einer Wasseraufbereitung mit einem  
15 Ionentauscher 8 und einer Brennstoffzelle 9, wobei der  
Ionentauscher 8 parallel zur Brennstoffzelle 9 angeordnet ist.  
Ausgangsseite der parallelen Leitungen mit den darin  
angeordneten Elementen 7, 8, 9 wird das Kühlmedium wieder  
zusammengeführt und zu einem Thermostatventil 2 geleitet. Dort  
20 teilt sich die Kühlmediumleitung in eine Leitung zur Pumpe 3  
und eine andere Leitung zu einem Fahrzeugkühler 1 auf.  
Zusätzliche Wasserpumpen und/oder Wärmetauscher wie in Fig. 1  
entfallen. Die Kohlenwasserstoff-Zugabe im Kühlkreislauf  
ermöglicht einen frostsicheren Betrieb des Kühlkreislaufs. Der  
25 Ionentauscher 8 kann auch an anderen geeigneten Stellen des  
Kühlkreislaufs angeordnet sein. Es kann auch mehr als ein  
Ionentauscher im Kühlkreislauf vorgesehen sein.

Im Ionentauscher 8 können statt stark sauren Kationentauschern  
30 und stark basischen Anionentauscher auch Kationentauscher und  
Anionentauscher mit schwächer saurem und/oder basischem  
Charakter eingesetzt werden. Dies kann an das  
Mischungsverhältnis von Wasser und Kohlenwasserstoff-  
Frostschutzzugabe, insbesondere Alkohol und/oder Glykol, und an  
35 die Art der Frostschutzzugabe angepaßt werden.

Eine weitere bevorzugte Weiterbildung besteht darin, daß als Kühlmedium eine wässrige Lösung mit einem handelsüblichen Frostschutzmittel verwendet wird, welches durch ein  
5 Reinigungsmittel, welches insbesondere einen Ionentauscher aufweist, so gereinigt wird, daß die elektrische Leitfähigkeit des Kühlmediums nach Ablauf einer Reinigungsphase den Anforderungen von zu kühlenden Körpern im Kühlmittelkreislauf entspricht.

DBB Fuel Cell Engines GmbH  
Stuttgart

FTP/H ka  
16.09.1998

5

Patentansprüche

10

1. Kühlmittel für einen Kühlkreislauf mit einem wäßrigen  
Kühlmedium,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Kühlmedium ein Gemisch aus Wasser und Kohlenwasserstoff  
aufweist und daß im Kühlkreislauf zumindest eine  
Ionentauschereinheit (8) angeordnet ist.

15

2. Kühlmittel nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Kühlmedium aus einem Gemisch aus Wasser und  
Kohlenwasserstoff besteht.

20

3. Kühlmittel nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Ionentauscher (8) zumindest einen sauren  
Kationentauscher und/oder einen basischen Anionentauscher  
aufweist.

25

30

4. Kühlmittel nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Ionentauscher (8) ein Mischbettharz-Ionentauscher (8)  
mit saurem Kationentauscher und basischem Anionentauscher  
aufweist.

5. Kühlmittel nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,

daß das Kühlmedium einen Volumenanteil an Kohlenwasserstoff aufweist, der höchstens so groß ist, daß der Flammpunkt über 100°C liegt.

5 6. Kühlmittel nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Kühlmedium im Volumen in etwa zur Hälfte Wasser und zur  
Hälfte Kohlenwasserstoff aufweist.

10 7. Kühlmittel nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Kohlenwasserstoff Alkohol und/oder Glykol aufweist.

8. Kühlmittel nach Anspruch 1,  
15 dadurch gekennzeichnet,  
daß der Kohlenwasserstoff Propylenglykol und/oder Ethylenglykol  
aufweist.

---

9. Kühlmittel nach Anspruch 1,  
20 dadurch gekennzeichnet,  
daß das Kühlmedium eine elektrische Leitfähigkeit von höchstens  
10 µS/cm aufweist.

25 10. Verwendung der Kühlmittel in einem Kühlkreislauf in einer  
Brennstoffzellenanlage.

11. Verwendung der Kühlmittel in einem Kühlkreislauf eines  
Brennstoffzellenfahrzeugs.

---

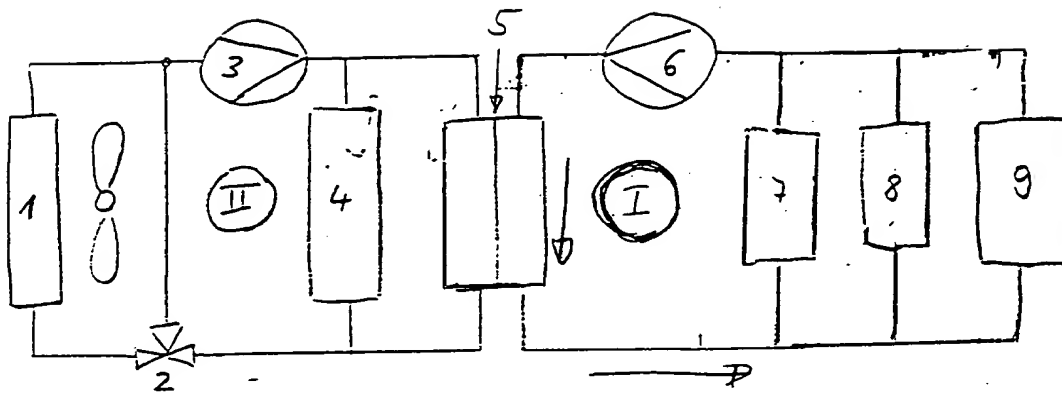


Fig. 1

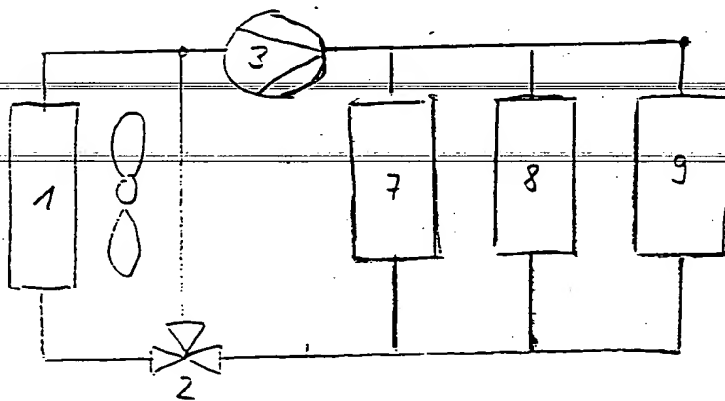


Fig. 2

DBB Fuel Cell Engines GmbH  
Stuttgart

FTP/H ka  
16.09.1998

5

Zusammenfassung

10

Die Erfindung betrifft Kühlmittel für einen Kühlkreislauf mit einem wässrigen Kühlmedium, wobei das Kühlmedium ein Gemisch aus Wasser und Kohlenwasserstoff aufweist und im Kühlkreislauf zumindest eine Ionentauschereinheit 8 angeordnet ist.

(Fig. 2)

15